

PCT/JP00/06048

JP00/6048

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

CTU

06.09.00

10/070690

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 8日

RECD 27 OCT 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第254188号

WIPO

PCT

出願人
Applicant(s):

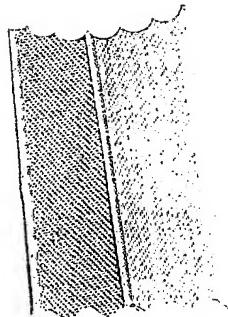
ダイキン工業株式会社

H2

**PRIORITY
DOCUMENT**

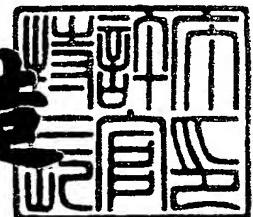
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083142

【書類名】 特許願
 【整理番号】 167385
 【提出日】 平成11年 9月 8日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01B 3/44
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 平賀 義之
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 浪松 正幸
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 今西 博之
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内
 【氏名】 小松 聰
 【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター
 ビル
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100062144
 【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葵

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素重合体およびそれにより被覆された電線並びにケーブル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン70~95重量%、ヘキサフルオロプロピレン5~25重量%およびパーカルオロアルキルビニルエーテル0~20重量%からなり、372°Cにおけるメルトフローレート(MFR)(g/10分、ASTM D2116)が0.1~100である含フッ素共重合体であって、

含有されているアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総量(ppm)が、372°Cにおけるメルトフローレート(MFR)から式：

【数1】

$$5.2 \times e^{0.125(MFR)} + 2$$

に従って計算される値を越えず、式：

【数2】

$$0.35 \times e^{0.125(MFR)}$$

に従って計算される値を越える含フッ素重合体。

【請求項2】 ポリマー鎖末端の少なくとも半数が-CF₂Hであって、実質的に全てのポリマー鎖末端が-CF₂H、または-CF₂Hおよび-CH₃である請求項1に記載の含フッ素重合体。

【請求項3】 含有されているアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総量(ppm)が、372°Cにおけるメルトフローレート(MFR)(g/10分、ASTM D2116)から式：

【数3】

$$5.2 \times e^{0.125(MFR)} + 2$$

に従って計算される値を越えず、式：

【数4】

$$0.35 \times e^{0.125(MFR)}$$

に従って計算される値を越える含フッ素重合体により被覆された電線またはケーブル。

【請求項4】 少なくともポリマー鎖末端の半数以上が $-CF_2H$ であって、実質的に全てのポリマー鎖末端が $-CF_2H$ 、または $-CF_2H$ および $-CH_3$ である請求項3に記載の電線またはケーブル。

【請求項5】 含フッ素重合体は、乳化重合により製造された含フッ素重合体である請求項3に記載の電線またはケーブル。

【請求項6】 含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーカルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも2種のモノマーからなる共重合体である請求項3～5のいずれかに記載の電線またはケーブル。

【請求項7】 含有されているアルカリ金属およびアルカリ土類金属が、カリウムおよびナトリウムの少なくとも1種である請求項3～6のいずれかに記載の電線またはケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素重合体およびそれにより被覆された電線並びにケーブルに関するもので、さらに詳しくは、含有されているアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総量が非常に少ない含フッ素重合体および該重合体により被覆された電線並びにケーブルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

例えば乳化重合により製造されたテトラフルオロエチレン(TFE)－ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体は、熱や剪断力に対して不安定なポリマー主鎖やポリマー末端を含んでいる。

電線またはケーブルの被覆材としてこのような不安定なポリマー主鎖やポリマー末端基を含む重合体を用いた場合、被覆時に加えられる熱や剪断力によってそれらが分解して被覆材中に気泡や空隙が生じ、完全には芯線を被覆することができず、絶縁性能が低下することになる。

【0003】

不安定なポリマー末端基の種類は、重合方法や、重合開始剤および連鎖移動剤の種類などによって異なる。例えば、乳化重合において重合開始剤として通常の過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど）を用いた場合には、カルボン酸末端基が生成する。このカルボン酸末端基が重合体の溶融加工時に発生する揮発成分の源となることは知られている。

溶融加工時の条件にもよるが、ポリマー末端にオレフィン（ $-CF=CF_2$ ）、酸フルオライド（ $-COF$ ）などの基が形成されることもあり、これらの末端基も重合体の最終製品中に気泡または空隙を生じる原因となり得る。

【0004】

このような不安定主鎖または不安定末端基に起因する重合体中の気泡または空隙の問題を解決するために、米国特許第3,085,083号は、200°C～400°Cの範囲において含フッ素重合体と水とを接触させること（温潤熱処理）により上記不安定末端基を安定化する方法を提案し、特公平5-10204号公報（米国特許第4,626,587号）は、二軸スクリュー押出機中で高い剪断力をTFE-HFP共重合体に加えることにより共重合体の不安定主鎖の数を減少させ、さらに得られたペレットの色調改善および不安定末端基の安定化を目的としてペレットをフッ素化反応に付すという方法を提案している。

【0005】

米国特許第3,085,083号には、温潤熱処理において、反応速度を上昇させるためにアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む塩基、中性塩または塩基性塩を添加することも記載されているが、このように、末端安定化処理方法として温潤熱処理を採用する場合にはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩基または塩を添加することが多い。

また、後者のように末端安定化のためにフッ素化を行ったとしても、重合開始剤として例えば過硫酸カリウムを用いた場合には、重合体中に開始剤残渣としてのカリウムが残存する。

ところが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物（重合開始剤など）を用いて製造された含フッ素重合体、もしくはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物を用いて後処理された含フッ素重合体がアルカリ金属また

はアルカリ土類金属を多量に含有している場合には、そのような含フッ素重合体により被覆された電線またはケーブルは、電気的特性が損なわれやすく、また芯線が腐食されやすい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有しているにもかかわらず、被覆した電線の電気的特性を損なはず、また芯線を腐食しない、含フッ素重合体およびその含フッ素重合体により被覆された電線またはケーブルを提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記課題は、テトラフルオロエチレン70～95重量%、ヘキサフルオロプロピレン5～25重量%およびパーフルオロアルキルビニルエーテル0～20重量%からなり、372℃におけるメルトフローレート(MFR)(g/10分、ASTM D2116)が0.1～100である含フッ素共重合体であって、

含有されているアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総量(ppm)が、372℃におけるメルトフローレート(MFR)から式：

【数5】

$$5.2 \times e^{0.125(MFR)} + 2$$

に従って計算される値を越えず、式：

【数6】

$$0.35 \times e^{0.125(MFR)}$$

に従って計算される値を越える含フッ素重合体、および前記含フッ素重合体により被覆された電線またはケーブルにより解決される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる含フッ素重合体の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選択

される少なくとも二種のモノマーからなる共重合体である。

ここでパーフルオロアルキルビニルエーテルは、式：

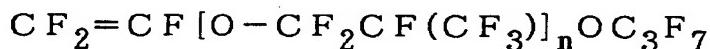
【化1】



(式中、mは1～6の整数である。)

で表されるビニルエーテル、または式：

【化2】



(式中、nは1～4の整数である)

で表されるビニルエーテルである。

【0009】

特に、処理される含フッ素重合体がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)である場合には、72～96重量%のテトラフルオロエチレンと4～28重量%のヘキサフルオロプロピレンの共重合体であることが好ましく、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)である場合には、92～99重量%のテトラフルオロエチレンと1～8重量%のパーフルオロプロピルビニルエーテルの共重合体であることが好ましく、テトラフルオロエチレンと複数のパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(MFA)である場合には、84～99.45重量%のテトラフルオロエチレンと、0.5～13重量%のパーフルオロメチルビニルエーテルと、メチル以外のパーフルオロアルキルビニルエーテルが0.05～3重量%であることが好ましい。

【0010】

これら重合体は、各重合体の本質的な性質を損なわない量で、他のモノマーを共重合したものであってよい。そのような他のモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデンフルオライド、クロロトリフルオロエチレンが挙げられる。

【0011】

好ましくは、含フッ素重合体は、乳化重合あるいは懸濁重合、特に乳化重合で

製造されたものである。重合条件は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物（重合開始剤、連鎖移動剤、分散剤など）の量を、得られる重合体中に含まれ得る総量を越えないように調節する以外は、従来の乳化重合または懸濁重合の場合と同様である。

また、得られた含フッ素重合体の後処理において、例えば、含フッ素重合体の乾燥前後あるいは押出工程においてアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物を使用する場合にも含フッ素重合体に含まれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の総量が上記の規定の範囲内となるようにコントロールする必要がある。

【0012】

含有されているアルカリ金属またはアルカリ土類金属の総量 (ppm) は、372°Cにおけるメルトフローレート (MFR) ($g / 10\text{ 分}$ 、ASTM D2116) から式：

【数7】

$$1. 3 \times e^{0.125(\text{MFR})} + 2$$

に従って計算される値を越えず、式：

【数8】

$$0. 7 \times e^{0.125(\text{MFR})}$$

に従って計算される値を越える含フッ素重合体であることがさらに好ましい。

【0013】

アルカリ金属またはアルカリ土類金属の具体例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化物、炭酸カリウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩、硫酸カリウムなどの硫酸塩、硝酸カリウムなどの硝酸塩があげられる。

本発明の含フッ素重合体は、不安定な末端基を実質的に含まないものである。

【0014】

ポリマー鎖末端は、少なくとも半数が $-CF_2H$ であって、実質的に全てのポリマー鎖末端が $-CF_2H$ 、または $-CF_2H$ および $-CH_3$ により構成されることが好ましい。ここで、不安定な末端基を実質的に含まないとはポリマー 10^6 炭素原子当たりに含まれる $-COOH$ 、 $-COF$ 、 $-CF=CF_2$ といった不安

定な末端基が20個未満となる状態を言う。

【0015】

含フッ素重合体がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パフルオロビニルエーテル重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン及びパフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、テトラフルオロエチレンとパフルオロメチルビニルエーテルおよびメチル以外のパフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体である場合には、372℃において0.1～100kPa・sの溶融粘度を有する。

【0016】

被覆電線またはケーブルは、上記のような含フッ素重合体を被覆材として用いる以外は、従来のフッ素樹脂により被覆されて電線またはケーブルの製造方法と同様の方法により製造することができる。

被覆される電線またはケーブルの種類も特に制限されない。芯線は単芯であっても撚線であっても、あるいは同軸ケーブルであってもよく、同軸ケーブルの場合、本発明で使用する含フッ素重合体は、内部の絶縁材としても使用することができる。

【0017】

実施例1

乳化重合法(重合圧力4.2MPa、重合温度95℃、開始剤過硫酸アンモニウム(APS)、乳化剤($C_7H_{15}COONH_4$)により、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(ヘキサフルオロプロピレン含有量10.0重量%、MFR=5)を重合し、重合後、硝酸添加により凝析させ、脱水乾燥後、1重量%炭酸カリウム水溶液をカリウム含有量が、4ppmとなるようにポリマーに添加し(添加量は原子吸光法により測定)、粉体混合機で分散させた後、再度乾燥し、二軸押出機にてペレット化した。この際、温潤熱処理によりポリマー末端を安定化するために、押出機には水と空気を供給した。(押出量50kg/h、水5.5kg/h、空気50NL/分)

【0018】

処理後のポリマー末端の構造を、フーリエ変換赤外分光法分析により分析したが、 $-CF_2H$ 末端基以外は検出されなかった。

誘電正接を500MHzにて測定したところ、 6.10×10^4 であった。誘電正接はASTM D2520に準拠し、同軸ケーブルを用いた定在波法 (The standing wave method) により測定した。

【0019】

実施例2

モノマーの割合を変え、含まれるカリウムの量を6ppmとした以外は実施例1と同様にして得たテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(ヘキサフルオロプロピレン含有量12.0重量%、MFR=10)の誘電正接を同様に測定したところ、 6.53×10^4 であった。

【0020】

比較例1

含まれるカリウムの量を70ppmとした以外は実施例1と同様に処理したポリマーの誘電正接を測定したところ、 8.94×10^4 であった。

【0021】

比較例2

含まれるカリウムの量を100ppmとした以外は実施例2と同様に処理したポリマーの誘電正接を測定したところ、 9.95×10^4 であった。

【0022】

実施例3

実施例1と同様にして得たテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(ヘキサフルオロプロピレン含有量13.5重量%、MFR=17、カリウム含有量10ppm)を用いて、ワイヤサイズ(材質は銅)20.1mil、7.7milのコーティング厚みである被覆電線を作成した。これは、2インチの径の単軸押し出し機を用い、1000ft/minの速さで、成形したものである。

10日間室温で放置した後、被覆部分をはがして芯線の銅を観察したが変色等は見られなかった。

【0023】

比較例4

含まれるカリウムの量を90ppmとした以外は実施例3と同様にして得た共重合体を用いて作成した被覆電線を、10日間室温で放置した後、被覆部分をはがして芯線の銅を観察したところ、部分的に変色（銅の腐食と思われる）が存在していた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有しているにもかかわらず、被覆した電線の電気的特性を損なず、また芯線を腐食しない、含フッ素重合体およびその含フッ素重合体により被覆された電線またはケーブルを提供する。

【解決手段】 テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよび所望によりパーカルオロアルキルビニルエーテルからなり、372°Cにおけるメルトフローレート(MFR)が0.1~100である含フッ素共重合体であって、含有されているアルカリ金属およびアルカリ土類金属の総量(ppm)が、372°Cにおけるメルトフローレート(MFR)から式：

【数1】

$$5.2 \times e^{0.125(MFR)} + 2$$

に従って計算される値を越えず、式：

【数2】

$$0.35 \times e^{0.125(MFR)}$$

に従って計算される値を越える含フッ素重合体、およびそれにより被覆された電線またはケーブル。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社